

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520060153258

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

“单晶电极/室温离子液体”界面双电层  
电化学和原位 STM 研究

Electrochemical and In-situ STM Studies of Electric  
Double Layer at “Electrode/Room-Temperature Ionic  
Liquid” Interface

苏 育 专

指导教师姓名: 毛秉伟 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩日期: 2011 年 8 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 6 月

**Electrochemical and In-situ STM Studies of Electric  
Double Layer at “Electrode/Room-Temperature Ionic  
Liquid” Interface**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Yu-Zhuan Su

Supervised by

Prof. Bing-Wei Mao

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2011

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

目 录	
摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
§ 1.1 “电极/溶液”界面双电层研究概况.....	2
§ 1.1.1 界面双电层及传统研究方法.....	2
§ 1.1.2 水溶液体系中双电层理论.....	11
§ 1.1.3 高温熔盐体系中双电层理论.....	16
§ 1.2 室温离子液体中界面双电层研究.....	18
§ 1.2.1 室温离子液体的研究背景.....	19
§ 1.2.2 室温离子液体中双电层理论研究进展.....	23
§ 1.2.3 室温离子液体中双电层的研究现状.....	29
§ 1.2.4 室温离子液体中双电层研究存在的问题和发展趋势.....	46
§ 1.3 扫描隧道显微镜(STM)技术.....	47
§ 1.3.1 STM 的基本原理.....	47
§ 1.3.2 STM 的系统组成和工作模式.....	49
§ 1.3.3 原位 STM 用于界面双电层的研究.....	50
§ 1.4 本论文的研究目的和设想.....	54
参考文献.....	56
第二章 实验.....	68
§ 2.1 实验试剂与气体.....	68
§ 2.1.1 实验试剂.....	68
§ 2.1.2 气体.....	68
§ 2.2 电极和电解池.....	69
§ 2.2.1 电极的制备.....	69

§ 2.2.2 电解池.....	74
<b>§ 2.3 仪器和实验方法 .....</b>	<b>78</b>
§ 2.3.1 仪器.....	78
§ 2.3.2 实验方法.....	81
<b>§ 2.4 室温离子液体的合成、纯化及表征 .....</b>	<b>87</b>
§ 2.4.1 室温离子液体的合成.....	87
§ 2.4.2 室温离子液体的纯化及表征.....	89
<b>参考文献 .....</b>	<b>94</b>
 <b>第三章 “Au(100)/[BMI][BF<sub>4</sub>]” 界面双电层研究 .....</b>	 <b>97</b>
<b>§ 3.1 Au(100)在[BMI][BF<sub>4</sub>]中微分电容曲线的测量 .....</b>	<b>97</b>
§ 3.1.1 循环伏安表征.....	97
§ 3.1.2 单频率测量微分电容曲线.....	99
§ 3.1.3 EIS 的测定和等效电路拟合.....	106
<b>§ 3.2 “Au(100)/[BMI][BF<sub>4</sub>]” 界面的原位 STM 表征 .....</b>	<b>112</b>
§ 3.2.1 阴/阳离子的有序吸附.....	112
§ 3.2.2 电位诱导表面重构.....	119
§ 3.2.3 电位诱导表面重构移去.....	121
§ 3.2.4 BMI <sup>+</sup> 吸附的可逆性 .....	123
§ 3.2.5 与 Au(111)上的原位 STM 表征比较 .....	124
<b>§ 3.3 本章小结 .....</b>	<b>128</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>129</b>
 <b>第四章 Au(100)在一系列咪唑阳离子类离子液体中界面双电层的系 统研究 .....</b>	 <b>132</b>
<b>§ 4.1 烷基侧链对微分电容曲线的影响 .....</b>	<b>132</b>
§ 4.1.1 循环伏安表征.....	133
§ 4.1.2 单频率测量微分电容曲线.....	134
§ 4.1.3 EIS 测定和等效电路的拟合.....	137

§ 4.1.4 吸水量对微分电容曲线的影响.....	141
<b>§ 4.2 烷基侧链对界面有序吸附结构的影响 .....</b>	<b>143</b>
§ 4.2.1 [PMI][PF <sub>6</sub> ] .....	143
§ 4.2.2 [BMI][PF <sub>6</sub> ] .....	146
§ 4.2.3 [OMI][PF <sub>6</sub> ].....	148
§ 4.2.4 [EMI][BF <sub>4</sub> ].....	152
<b>§ 4.3 阴离子对阳离子界面有序吸附结构的影响 .....</b>	<b>156</b>
§ 4.3.1 [EMI][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] .....	157
§ 4.3.2 [EMI][(Tf) <sub>2</sub> N] .....	159
<b>§ 4.4 本章小结 .....</b>	<b>164</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>165</b>
<b>第五章 咪唑类离子液体在 Au 和 Pt 的(111)单晶面上的原位 STM 研究.....</b>	<b>166</b>
<b>§ 5.1 Au(111)上咪唑阳离子的吸附——烷基侧链的影响 .....</b>	<b>166</b>
§ 5.1.1 [BMI][PF <sub>6</sub> ] .....	167
§ 5.1.2 [OMI][PF <sub>6</sub> ].....	172
<b>§ 5.2 Pt(111)上咪唑阳离子的吸附——(111)基底普适性研究 .....</b>	<b>177</b>
§ 5.2.1 Pt(111)表面处理.....	177
§ 5.2.2 [BMI][PF <sub>6</sub> ].....	178
<b>§ 5.3 本章小结 .....</b>	<b>182</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>183</b>
<b>第六章 “Au(111)/咪唑类离子液体” 界面电子隧穿势垒初探 .....</b>	<b>184</b>
<b>§ 6.1 “固/液” 界面隧穿势垒的研究现状 .....</b>	<b>184</b>
§ 6.1.1 水溶液中的研究现状.....	184
§ 6.1.2 离子液体中的研究现状.....	186
<b>§ 6.2 隧穿势垒测定系统的搭建 .....</b>	<b>187</b>
§ 6.2.1 硬件搭建.....	187

§ 6.2.2 软件编写.....	189
<b>§ 6.3 隧穿势垒测定的初步结果 .....</b>	<b>194</b>
§ 6.3.1 测定参数的选取.....	194
§ 6.3.2 “Au(111)/[BMI][PF <sub>6</sub> ]” .....	198
§ 6.3.3 “Au(111)/[OMI][PF <sub>6</sub> ]” .....	203
<b>§ 6.4 本章小结 .....</b>	<b>205</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>206</b>
<b>在学期间发表论文 .....</b>	<b>209</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>212</b>



<b>Table of Contents</b>	
<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>§ 1.1 Research of electric double layer in “electrode/electrolyte” interface</b> .....	2
§ 1.1.1 Electric double layer (EDL) and traditional methods .....	2
§ 1.1.2 EDL theory in aqueous solutions .....	11
§ 1.1.3 EDL theory in molten salts .....	16
<b>§ 1.2 Research of EDL in room-temperature ionic liquids (RTILs)</b> .....	18
§ 1.2.1 Introduction of RTILs .....	19
§ 1.2.2 Development of EDL theory in RTILs .....	23
§ 1.2.3 Current researches of EDL in RTILs .....	29
§ 1.2.4 Problems and trends in the research of EDL in RTILs .....	46
<b>§ 1.3 Scanning tunneling microscopy (STM)</b> .....	47
§ 1.3.1 Principle of STM .....	47
§ 1.3.2 Instrument and working mode of STM .....	49
§ 1.3.3 Researches of EDL in aqueous electrolytes by in-situ STM .....	50
<b>§ 1.4 Objective of this thesis</b> .....	54
<b>References</b> .....	56
<b>Chapter 2 Experiment</b> .....	68
<b>§ 2.1 Reagents and gases</b> .....	68
§ 2.1.1 Reagents .....	68
§ 2.1.2 Gases .....	68
<b>§ 2.2 Electrodes and Electrochemical cells</b> .....	69
§ 2.2.1 Preparation of electrodes .....	69
§ 2.2.2 Electrochemical cells .....	74

<b>§ 2.3 Instruments and methods</b> .....	78
§ 2.3.1 Instruments.....	78
§ 2.3.2 Methods.....	81
<b>§ 2.4 Synthesis, purification and characterization of RTILs</b> .....	87
§ 2.4.1 Synthesis of RTILs.....	87
§ 2.4.2 Purification and characterization of RTILs.....	89
<b>References</b> .....	94
 <b>Chapter 3 Investigation of EDL at “Au(100)/[BMI][BF<sub>4</sub>]” interface</b>	97
<b>§ 3.1 Differential capacitance measurement of Au(100) in [BMI][BF<sub>4</sub>]</b> .....	97
§ 3.1.1 Cyclic voltammetry characterization .....	97
§ 3.1.2 Single frequency measurement of differential capacitance .....	99
§ 3.1.3 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement .....	106
<b>§ 3.2 In-situ STM characterization of “Au(100)/[BMI][BF<sub>4</sub>]” interface</b> .....	112
§ 3.2.1 Ordered adsorptions of anions and cations .....	112
§ 3.2.2 Potential induced surface reconstruction .....	119
§ 3.2.3 Potential induced remove of surface reconstruction.....	121
§ 3.2.4 Reversibility of adsorption of BMI <sup>+</sup> cations .....	123
§ 3.2.5 Comparison of in-situ STM study at Au(111).....	124
<b>§ 3.3 Summary</b> .....	128
<b>References</b> .....	129
 <b>Chapter 4 Systematic investigations of EDL of Au(100) in imidazolium-based RTILs</b> .....	132
<b>§ 4.1 Influence of alkyl side chains on differential capacitance curves</b> .....	132
§ 4.1.1 Cyclic voltammetry characterizations.....	133
§ 4.1.2 Single frequency measurements of differential capacitance.....	134
§ 4.1.3 EIS measurements and equivalent circuit fitting .....	137
§ 4.1.4 Influence of water on differential capacitance curves .....	141

<b>§ 4.2 Influence of alkyl side chains on adsorption structures .....</b>	<b>143</b>
§ 4.2.1 [PMI][PF <sub>6</sub> ] .....	143
§ 4.2.2 [BMI][PF <sub>6</sub> ] .....	146
§ 4.2.3 [OMI][PF <sub>6</sub> ] .....	148
§ 4.2.4 [EMI][BF <sub>4</sub> ] .....	152
<b>§ 4.3 Influence of anions on adsorption of cations .....</b>	<b>156</b>
§ 4.3.1 [EMI][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] .....	157
§ 4.3.2 [EMI][(Tf) <sub>2</sub> N] .....	159
<b>§ 4.4 Summary .....</b>	<b>164</b>
<b>References .....</b>	<b>165</b>
 <b>Chapter 5 In-situ STM Characterizations of RTILs at Au(111) and Pt</b>	
<b>(111) .....</b>	<b>166</b>
<b>§ 5.1 Adsorption of cations at Au(111) .....</b>	<b>166</b>
§ 5.1.1 [BMI][PF <sub>6</sub> ] .....	167
§ 5.1.2 [OMI][PF <sub>6</sub> ] .....	172
<b>§ 5.2 Adsorption of cations at Pt(111) .....</b>	<b>177</b>
§ 5.2.1 Surface processing of Pt(111) .....	177
§ 5.2.2 [BMI][PF <sub>6</sub> ] .....	178
<b>§ 5.3 Summary .....</b>	<b>182</b>
<b>References .....</b>	<b>183</b>
 <b>Chapter 6 Measurements of electron tunneling barrier at “Au(111)</b>	
<b>/imidazolium-based RTILs” interface .....</b>	<b>184</b>
<b>§ 6.1 Current researches of electron tunneling barrier .....</b>	<b>184</b>
§ 6.1.1 Researches in aqueous solutions .....	184
§ 6.1.2 Researches in RTILs .....	186
<b>§ 6.2 Setting up of platform for measurements of tunneling barrier .....</b>	<b>187</b>
§ 6.2.1 Hardwares .....	187

§ 6.2.2 Softwares.....	189
<b>§ 6.3 Preliminary results of measurements of tunneling barrier.....</b>	<b>194</b>
§ 6.3.1 Parameters selection for measurements .....	194
§ 6.3.2 “Au(111)/[BMI][PF <sub>6</sub> ]” .....	198
§ 6.3.3 “Au(111)/[OMI][PF <sub>6</sub> ]” .....	203
<b>§ 6.4 Summary.....</b>	<b>205</b>
<b>References.....</b>	<b>206</b>
 <b>Publications during Ph.D. Study .....</b>	 <b>209</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>212</b>

## 摘 要

“电极/溶液”界面作为电极反应的场所，其结构和性质一直是电化学研究的核心问题，具有基础研究和实际应用的双重意义。20 世纪初诞生并迅速发展的室温离子液体具有传统电解质溶液不可比拟的优势，如宽的电化学窗口、低的蒸汽压以及良好的电导率等，已经被广泛应用于包括电化学在内的众多领域。然而，“电极/离子液体”界面双电层的研究仍处于初期阶段，尤其是现有研究工作大多使用结构不确定的多晶电极，导致实验和理论结果仍存在矛盾，阻碍了人们对这一界面的深入认识。因此，采用结构明确的单晶电极作为基底开展深入细致的研究是十分必要的，这不仅有助于从实验上获得更为丰富的有关离子与电极间相互作用的长程结构信息，而且有利于实验与理论的关联。

本论文运用原位 STM 技术和多种电化学测量手段，包括单频率微分电容测量、电化学交流阻抗（EIS）和循环伏安扫描法，以应用广泛的多种咪唑类离子液体和 Au(100)和 Au(111)单晶电极为研究体系，分别从电极表面结构和离子液体组成两方面系统考察“单晶电极/离子液体”界面双电层中紧密层的结构和性质，揭示离子液体与电极表面相互作用的规律性，为建立合理的“电极/离子液体”界面模型提供实验依据。主要研究内容和结果如下：

1. 以“Au(100)/[BMI][BF<sub>4</sub>]

为研究体系，一方面，分别采用单频率法和 EIS 方法获得了相似的、与理论预测一致的钟形微分电容曲线；另一方面，运用原位 STM 完整地考察了双电层区间内阴、阳离子在电极界面的吸附行为。研究结果表明，阴、阳离子在微分电容曲线上电容最大值对应的电位两侧分别发生吸附：

正电位区间内，BF<sub>4</sub><sup>-</sup>形成单胞结构为 $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$ 的有序吸附；负电位区间内，BMI<sup>+</sup>

则形成类胶束吸附结构，并形成互为正交取向的畴区。这是实验上首次将微分电容的变化与离子液体中溶剂离子在单晶电极上的吸附相关联，为离子液体中零电荷电位（PZC）位于微分电容最大值附近这一理论预测提供证据。

2. 采用含不同长度烷基侧链的咪唑阳离子的离子液体（EMI<sup>+</sup>、PMI<sup>+</sup>、BMI<sup>+</sup>和 OMI<sup>+</sup>），系统考察了阳离子的烷基侧链长度对界面微分电容和离子吸附结构的影响。电化学研究结果表明，烷基侧链长度对微分电容曲线的形状会产生显著影

响,尤其是当烷基侧链从  $\text{BMI}^+$  增长至  $\text{OMI}^+$  时,微分电容曲线在较负的电位区也呈现出钟形峰,但此时对应的是表面形成大量  $\text{OMI}^+$  无序吸附的过程,而与体系 PZC 无关。原位 STM 研究结果表明,咪唑阳离子在  $\text{Au}(100)$  上形成类胶束吸附结构及其畴区的正交取向具有普适性,且有序结构的尺寸受到烷基侧链长度和基底原子排列的协同影响而发生调节:当咪唑环上烷基侧链较短时(如  $\text{EMI}^+$ ),基底结构的影响起主导作用, $\text{Au}(100)$  上形成的是与  $\text{PMI}^+$  相同尺寸的一类胶束结构;而当烷基侧链较长时(如  $\text{BMI}^+$  和  $\text{OMI}^+$ ),烷基侧链长度的影响起主导作用,此时由于位阻效应, $\text{Au}(100)$  上形成的则是与离子尺寸相关的、宽度更大的类胶束有序结构。

3. 系统地研究了  $\text{Au}(111)$  和  $\text{Pt}(111)$  上咪唑阳离子吸附行为,比较了与  $\text{Au}(100)$  上的结果的异同,揭示了咪唑阳离子在单晶电极表面吸附行为和结构的共性和多样性:一方面,咪唑阳离子在  $(100)$  和  $(111)$  电极表面皆能形成类胶束吸附结构,且该吸附会保护下方的金属,使其免遭刻蚀;另一方面,在四方排列的  $\text{Au}(100)$  上,类胶束条状结构可形成互为正交取向的畴区,而在六方排列的  $\text{Au}(111)$  或  $\text{Pt}(111)$  上,类胶束条状结构具有各向同性的取向,以致于在电极表面形成蠕虫状结构。

4. 考察了不同阴离子对  $\text{EMI}^+$  阳离子在界面吸附的影响,发现与  $\text{BF}_4^-$  和  $\text{PF}_6^-$  相比,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  不会对咪唑阳离子的吸附造成影响,但是电荷离域性较大的  $(\text{Tf})_2\text{N}^-$  阴离子的强吸附不仅会干扰  $\text{EMI}^+$  在  $\text{Au}(100)$  上形成有序吸附,甚至会破坏已经形成的有序结构。

5. 以  $\text{Au}(111)$  为基底,分别在  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$  和  $[\text{OMI}][\text{PF}_6]$  中测定了双电层区间内的电子隧穿平均势垒及其随电极电位的变化。结果表明,隧穿势垒在体系 PZC 附近最高,但当电位负移至表面出现阳离子的吸附时则有所下降,表明阳离子的吸附可为界面电子隧穿提供中间态。此外,烷基侧链较长的  $[\text{OMI}][\text{PF}_6]$  中测得的平均势垒显著下降,可能反映了不同的隧穿机制。

**关键词:** 界面电化学; 双电层; 离子液体; 微分电容; 扫描隧道显微镜。

## Abstract

The “electrode/electrolyte” interface is the location of electrochemical reactions, and its structure and property have always been the key issues in both fundamental research and practical application. Benefited from distinct advantages such as wide electrochemical window, low vapour pressure, and good conductivity, room-temperature ionic liquids have found wide applications in various fields including electrochemistry. However, the investigation of electric double layer (EDL) structure at “electrode/ionic liquid” interface is still in its infancy. Especially, polycrystalline electrodes are mostly employed in current studies leading to the inconsistency between experimental and theoretical results, which severely hinders the comprehensive understanding of this complicated interface. Whereas the employment of well-defined single-crystal electrodes not only helps to obtain more structural information of long-range order relating to the interaction of ions and electrodes, but also favors the correlation of experiments and theories. Therefore, it is essential to employ single-crystal electrodes as substrates for further investigations of EDL in ionic liquids.

By utilizing in-situ STM as well as various electrochemical methods, systematic investigations have been carried out mainly on Au single-crystal surfaces in imidazolium-based ionic liquids with different lengths of alkyl side chains, which are broadly used especially in the field of electrochemistry. The results demonstrate the influence of surface crystal structure and solution composition on the structure and property of EDL, especially the compact layer, and reveal the disciplinary of interaction between electrode surfaces and ionic liquids thus providing experimental evidences for establishing a rational model of “electrode/ionic liquid” interface. The main results are outlined as follows:

1. In the system of “Au(100)/[BMI][BF<sub>4</sub>]”, similar bell-shaped differential capacitance curves are obtained via single-frequency capacitance measurement and impedance measurement, respectively, which are consistent with theoretical prediction. In addition, adsorptions of both cations and anions on Au(100) are

characterized in the potential of double layer region by in-situ STM. It is shown that in the positive region of capacitance maximum  $\text{BF}_4^-$  anions form the ordered  $\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$  structure on electrode surface, while in the negative region of capacitance maximum  $\text{BMI}^+$  cations adsorb in the form of micelle-like structures, which eventually create perpendicularly-oriented domains on the surface. This serves as the first study that clearly correlates the capacitance features with the adsorption of solvent ions of ionic liquids on single-crystal electrode and provides proof for the theoretical prediction that PZC locates near the potential of capacitance maximum in ionic liquids.

2. The influences of the length of alkyl side chains of cations on capacitance as well as adsorptive structure are systematically investigated in various ionic liquids with different cations ( $\text{EMI}^+$ ,  $\text{PMI}^+$ ,  $\text{BMI}^+$  and  $\text{OMI}^+$ ). Electrochemical measurements indicate that the length of alkyl side chains notably affects the shape of differential capacitance curves. Especially, in  $[\text{OMI}][\text{PF}_6]$  with much longer alkyl side chain, a bell-shaped capacitance peak appears in more negative potential which corresponds to the mass disordered adsorption of  $\text{OMI}^+$  cations rather than the PZC. Besides, in-situ STM characterizations in various ionic liquids show that the micelle-like adsorption of imidazolium cations running in perpendicular directions are general phenomena on Au(100) and the width of micelle-like structure is determined by both the length of alkyl side chain of cation and the lattice distance of surface: When the side chain of cation is short, the least appropriate lattice distance of surface is the dominant factor so that  $\text{EMI}^+$  and  $\text{PMI}^+$  have the same widths of micelle-like structures; when the side chain of cation is long, the length of chain is the dominant factor and thus the widths of micelle-like structures of  $\text{BMI}^+$  and  $\text{OMI}^+$  become larger and ionic size-related.

3. The adsorptions of imidazolium cations on Au(111) and Pt(111) are studied by in-situ STM. Comparison between the results on electrodes of (100) and (111) reveals the generality as well as variety of adsorption behaviors of imidazolium cations on single-crystal surfaces. On one hand, imidazolium cations can form micelle-like adsorption structures on both of (100) and (111) electrodes and then protect the underneath metal from surface etching. On the other hand, micelle-like structures



develop into perpendicularly-oriented domains on fourfold arranged Au(100), while into isotropically-oriented worm-like network on hexagonally arranged Au(111) and Pt(111).

4. In-situ STM results show the influence of anions on the adsorption of cations in the systems of  $\text{EMI}^+$ -based ionic liquids. Similar to the ionic liquids with  $\text{BF}_4^-$  or  $\text{PF}_6^-$  anions, the imidazolium cations form featured micelle-like adsorptive structures on Au(100) in  $[\text{EMI}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ . However, the  $(\text{Tf})_2\text{N}^-$  anions whose charge are highly-delocalized can strongly adsorb on Au(100) surface and severely disturb the formation of micelle-like adsorption of  $\text{EMI}^+$  and even destroy the as-formed ordered structures.

5. The average barrier of electron tunneling and the corresponding potential dependence in the double-layer region are measured at the interface of Au(111) and  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$  and  $[\text{OMI}][\text{PF}_6]$ , respectively. The results demonstrate the highest tunneling barrier near the PZC. When the cations start to adsorb on surface along with negative potential excursion, the barrier begins to decrease. This indicates the adsorptive cations might serve as the intermediate states for electron tunneling. Furthermore, the average barrier in  $[\text{OMI}][\text{PF}_6]$  with longer alkyl side chain is much lower than that in  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ , which may imply different mechanism of tunneling.

**KeyWords:** Interfacial Electrochemistry; Double Layer; Ionic Liquids; Differential Capacitance; Scanning Tunneling Microscopy.

厦门大学博硕士论文摘要库

## 第一章 绪论

所有的电化学步骤，即反应粒子得到或失去电子的步骤，是直接“在电极/溶液”界面上实现的。换言之，这一界面是电子交换发生的场所，是实现界面反应的“客观环境”，其性质将对界面反应过程产生深刻影响。由于化学成键、静电作用以及热扰动的影响，溶液中的离子或分子在“电极/溶液”界面上存在一定的分布，从而形成了界面双电层。“电极/溶液”界面双电层结构一直以来都是科学家们关注和致力于研究的课题，它有着很丰富的研究范畴，包括界面上离子的吸附及取向、溶剂分子的作用、离子浓度和电势的分布以及零电荷电位（potential of zero charge, PZC）等等。19 世纪末 20 世纪初发展的水溶液中的双电层模型，可以在一定程度上解释实验测定的宏观性质与界面重要参数的关系。

20 世纪中期开始流行的室温离子液体作为一种新兴溶剂，由于具有低的蒸汽压、宽的电化学窗口以及适当的溶解性和电导率等优点，受到很多电化学家的青睐，逐渐地被广泛应用于电化学研究中。然而，与水溶液相比，“电极/离子液体”界面的研究尚处在初期阶段，虽然已有一些理论和实验方面的报道，但仍存在许多亟待解决的问题，如：稀电解质溶液中 PZC 的判断依据是否还适用于离子液体体系、离子液体中高浓度的阴、阳离子在电极表面具有怎样的吸附行为、离子液体与电极间存在何种相互作用等。针对这些基本科学问题，亟需展开系统的研究，包括电极体系的拓展，如从液体 Hg 电极到固体电极、从表面结构不确定的多晶电极到结构明确的单晶电极，以期对“电极/离子液体”界面结构和性质有更全面和深入的理论和实践认识。

微分电容曲线的测量是研究“电极/溶液”界面性质的经典方法，它通过测量界面宏观平均性质随电极电位的变化来反映界面信息。与之相比，近二十多年发展起来的扫描隧道显微镜技术（Scanning Tunneling Microscopy, STM）具有表面结构敏感的特点，它可以在原子尺度的水平上为人们揭示“电极/溶液”界面的微观结构，这一发展极大地促进了界面双电层的研究。

本章将首先以发展成熟的水溶液体系和纯离子的高温熔盐体系为例，介绍“电极/溶液”界面双电层的研究概况；其次纵观离子液体的发展和界面研究现状以及存在的问题，并简要概述原位 STM 的基本原理及其在界面研究中的应用；

最后提出本论文的工作目的和设想。

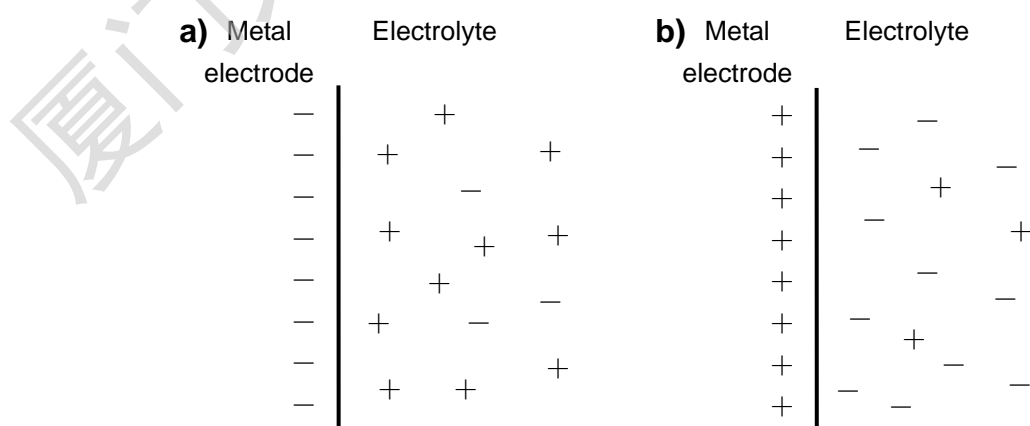
## § 1.1 “电极/溶液”界面双电层研究概况

### § 1.1.1 界面双电层及传统研究方法

#### (1) 界面双电层的定义

双电层 (Electrical Double Layer) 这一名词源于 Quincke<sup>[1]</sup>, 它最早是指由两层带相反电性的电荷所组成的界面。“电极/电解液”界面可以通过电极电位来调变电极一侧的表面荷电状况及电解液一侧的离子分布, 其所形成的双电层通常具有复杂的结构和独特的性质。本论文研究“金属电极/电解液”双电层, 为方便起见, 下文用“电极/溶液”界面表示“金属电极/电解液”界面。

对于一个给定的“电极/溶液”界面, 在一定的电位区间内, 如果界面上没有反应电流流过 (即没有持续不断的电荷转移过程发生), 那么界面上电荷的积累使得该界面类似一个电容器, 如 Figure 1 所示, 因而可以给出一个与电容器类似的界面模型, 在“电极/溶液”界面上的荷电物质和偶极子的定向排列即称为双电层。一般说来, “电极/溶液”界面双电层包括以下几个部分<sup>[2]</sup>: 金属电极侧的一层电子 (电荷密度用  $q^M$  表示); 溶液侧中最靠近电极的一层为内层 (inner layer), 也称紧密层 (compact) 层、亥姆霍茨 (Helmholtz) 层或斯特恩 (Stern) 层, 它包含溶剂分子以及一些发生特性吸附的物质 (离子或分子, 电荷密度用



**Figure 1.** Capacitor-like “metal electrode/electrolyte” interface in which the charge of metal side is negative (a) and positive (b), respectively.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库